

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-087310

(43)Date of publication of application : 21.04.1987

(51)Int.Cl.

B29C 35/02
C08J 5/12
// B29K 21:00
B29K105:24

(21)Application number : 60-229639

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 15.10.1985

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASAHITO

FUKUURA YUKIO

AKIYAMA SETSUO

NAITO TOSHIO

HONDA TOSHIO

(54) MANUFACTURE OF RUBBER-BASED COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain both a plastic substrate and a rubber composition in composite state under favorable adhesion-bonded state with neither using bonding agent nor applying wet-type plating by a method wherein a specified metal thin film is formed while being adhered onto the surface of the plastic substrate by means of dry plating process and, after that, a rubber composition containing the specified substance is bonded under vulcanizing onto the metal thin film under heat and pressure.

CONSTITUTION: A metal thin film, which is selected from zinc, copper, cobalt and their alloys, is formed onto the surface of a substrate by means of dry plating process. In order to form the thin film, vacuum deposition process, sputtering process or the like is employed depending upon the size, shape and material of the substrate, the desired thickness and physical properties of the thin film and the like. Favorable joining is obtained between a rubber composition containing organic cobalt salt and any alloy material which contains any one metal out of zinc, copper and cobalt, because intermolecular attraction effectively acts between said metal and the rubber composition containing organic cobalt salt during vulcanization. As the rubber component, single rubber such as natural rubber, synthetic rubber including isoprene, butadiene or the like or mixture of two or more different rubbers is used. When necessary, silica, clay and anti-aging agent are added to the rubber component. A desired rubber-based composite material is obtained by bonding under vulcanization the rubber composition onto the metal thin film under heat and pressure through vulcanization using sulfur or organic sulfur, or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

8

F O

Y

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-87310

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月21日

B 29 C 35/02
C 08 J 5/12
// B 29 K 21:00
105:24

CEQ

8415-4F
8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ゴム系複合材料の製造方法

⑯ 特 願 昭60-229639

⑰ 出 願 昭60(1985)10月15日

⑱ 発 明 者 吉 川 雅 人 東京都杉並区高円寺北2-39-12
⑱ 発 明 者 福 浦 幸 男 川越市中原町2-19-1
⑱ 発 明 者 秋 山 節 夫 小平市小川東町3の5の5
⑱ 発 明 者 内 藤 壽 夫 川崎市宮前区馬絹969-1
⑱ 発 明 者 本 田 寿 男 秋川市二宮1562-34
⑲ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

明 利 出

1. 発明の名称

ゴム系複合材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. プラスチック基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、プラスチック基体表面上にドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属膜を付着形成し、次いで該金属膜上に有機コバルト塩を含有したゴム組成物を加熱圧着して加硫接合することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法。

2. 加硫が硫黄加硫である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、プラスチック基体とゴム組成物相互を接着性よく接合して複合体を製造し得るゴム系複合材料の製造方法に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする問題点

複合材料は、機械性、信頼性、耐久性等の特性面、コスト面などで単体よりはるかに優れたものが得られるため、最近様々な分野で注目されており、各種材料の組合せによる新規複合材料の開発が盛んである。

複合材料は複合形態によりブレンド型や積層型などに分類されるが、そのうち積層型複合材料は、異方性などの特異な性質を付与することができるため特に開発が盛んであり、とりわけゴム系複合材料は、タイヤ、バンパー等の自動車部品に限らず、電気、電子部品やスポーツ用品などその利用分野も多く、新規複合材料の開発が大きく期待されている材料分野であり、特にプラスチックを基体とするゴム系複合材料は、エンジニアリングプラスチック等の新素材と関連して最近とみに期待されている材料の一つである。

上記積層型複合材料が製造可能であるか否かは、基体と被覆物との接合の可否に依存するが、特にゴム組成物を被覆物とする場合は接合性が悪く、

接着性を付与、改良する接合技術が積層型複合材料、とりわけゴム系複合材料の主課題である。

従来、積層型複合材料、とりわけゴム系複合材料に好適な複合材料の製造方法としては、基体、被覆物の少なくとも一方の表面に微細な粗面を形成し、もしくは形成せずに接着剤を塗布してゴム組成物を接着する方法や極式メッキ法により亜鉛やプラス等の金属薄膜を形成した後、金属薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して接着するなどの方法が採用されてきた。

このうち、上記微細な粗面を利用した方法は、基体、被覆物のいずれか一方が接合性が悪いといわれているゴムや熱硬化性樹脂であっても接着性よく接合できるが、基体、被覆物の少なくともいずれか一方の表面を粗面化する必要がある、このため製造し得る複合材料のサイズや、粗面を形成する方の材料の膜厚が制限され、微細な複合体が製造できないなどといった欠点を有する。

しかも、このように粗面を利用し或いは基体を粗面化せずに基体とゴム組成物とを接着剤により

- 3 -

メッキ法による金属薄膜の形成はメッキ液中に基体を浸漬して金属薄膜を形成するものであり、特にプラスチック基体の場合は表面を親水化して極式メッキを行わなければならない、このためプラスチック基体に水分が含まれてゴム組成物との接合に影響を及ぼすおそれがあり、極式メッキ法に特有の金属薄膜の膜厚が制御しにくく、とりわけ電解メッキ法の場合に顕著に観察されることであるが、膜厚が不均一になり易く、均一な膜厚の金属薄膜を形成するためには数 μm 以上の膜厚とする必要がある、このため、製造する複合体の種類によっては金属薄膜の有する固有の性質が無視し切らず、複合体の柔軟性が損なわれるなどの問題点や、酸、アルカリ等による腐蝕処理などの問題点がある。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、プラスチック基体に接着剤を用いることなく、又、極式メッキを行なうことなく、ゴム組成物を接着性よく複合化する方法を提供することを目的とする。
問題点を解決するための手段及び作用

- 5 -

複合化する方法は、接着剤の粘着、ベタツキにより作業性が低下したり、余分な凝固した接着剤により外観が損なわれたり、寸法精度に狂いが生じたりするなどのほか、プラスチック材料を基体とした場合には、接合して複合材料を製造し得る接着剤が特殊なものに限定されるのみならず、接着可能な基体もナイロン等のわずかな種類の材料に限定されるなどの欠点を有する。更に、接着剤を溶剤を用いずそのまま使用する場合には接着剤の塗布ムラにより接着ムラ等が生じる場合があり、この接着ムラ等を排除するために溶剤に接着剤を溶解したものを使用する場合は、接着力が低下し、接着時間がかかるほか、溶剤による環境衛生上の問題が生じるので好ましくなく、このため現在では接着剤を使用しない接合技術が求められている。

また、従来の極式メッキ法による金属薄膜を利用した複合材料の形成方法は、プラスチックに対しメッキすることが困難であり、メッキ可能なプラスチックもABS樹脂など一部のものに限定される。しかも、メッキ可能なものでもこの極式メ

- 4 -

本発明者らは、上記目的を達成すべく、基体として各種プラスチック材料を用い、基体とゴム組成物との接合方法につき鋭意検討を行なった結果、ドライメッキ法で得られた亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金の金属薄膜は、いずれもゴム組成物を加熱して通常の加熱時に加熱される温度と同程度の温度で圧着すると、強固に接着して接着性のよいゴム系複合材料が得られ、しかも亜鉛、銅、コバルトはドライメッキ法で基体上に薄膜として簡単に付着形成させることができ、得られた金属薄膜上に上記したようにゴム組成物が接着性よく接合し得ることを知見し、本発明をなすに至った。

従って本発明は、プラスチック基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、基体表面上にドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を付着形成し、次いで該金属薄膜上に有機コバルト塩を含有したゴム組成物を加熱圧着して加熱接着するゴム系複合材料の製造方法を提供するものである。

- 6 -

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に係るゴム系複合材料の製造方法は、基体とゴム組成物とを接合することにより複合化するものであるが、ここで基体としては従来より広範な種類のプラスチック材料を使用することができ、例えば、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリオキシベンゾイル等のポリエステル、6-ナイロン、6, 6-ナイロン及び芳香族ポリアミド等のポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド等のポリエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等のポリサルホン類、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリビスマレイミド等のポリイミド、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂及びフェノール樹脂、メラミン樹脂等のホルムアルデヒド樹脂、ジアリルフタレート等のアリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂を使用し得る。更にこれらプラスチック材

- 7 -

ける熱発源の抵抗加熱、誘導加熱、電子ビーム加熱等の蒸発方法、イオンブレーティング法による高周波プラズマ、直流電圧印加、クラスタービーム、熱陰極方式等の蒸発物のイオン化並びにイオン化した蒸発物の加速方法、スパッタリング法におけるDCマグネトロン、2極直流、高周波等の各種スパッタリング方式を選定して採用することができる。又、本発明に係るドライメッキ法により合金薄膜を得る方法としては、ドライメッキ装置内に複数の各々独立して加熱できる蒸着源を設置して合金組成に応じて各蒸着源の加熱条件により同時に複数の異なる金属を飛ばすなどの方法が挙げられる。更に本発明に係る金属薄膜を得るために、ドライメッキ装置にλ/4制御法等の光学的膜厚制御のための分光フィルター、モニターガラス等よりなる光学計測システムを設置したり、操作自動化のためにドライメッキ装置の各種改造を行なったりなどすることは差支えなく、むしろこうした設置、改造により薄膜形成中に容易に膜厚、管理でき、製造品質の安定化が図れるので本

- 9 -

料に、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイド、ケブラ等の高剛性有機繊維を補強材として混入させたものなどの複合プラスチックを使用しても差支えない。また、基体の形状やサイズなども制限はなく、目的に応じて適宜な材質、形状、サイズの基体を選択、使用することができる。

本発明は上記の基体にゴム組成物を複合化する場合に、まず基体表面上にドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を形成するものであるが、このドライメッキ法による金属薄膜の形成は、適宜、基体のサイズ、形状によりドライメッキ装置のチャンパー容量、固定治具を選定し、基体の材質、所望の膜厚、薄膜物性等により、真空蒸着法、イオンブレーティング法、スパッタリング法等の各種ドライメッキ法が採用でき、ドライメッキ装置の例えば到達真空度、アルゴン、酸素等のガスの注入の有無、基体温度、アニーリングなどの操作条件、更には真空蒸着法、イオンブレーティング法にお

- 8 -

発明の目的に対してより好ましい。

上記方法により得られた金属薄膜は、亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属材料により形成する必要があるが、これらの合金材料については、亜鉛、銅、コバルトのいずれかの金属を含有していれば、これらのいずれかの金属と加熱時、ゴム組成物との間に分子間引力が効果的に働き、従って基体とゴム組成物とが良好に接合し得る。この場合、相手金属の種類、合金組成等に特に制限はないが、実用的な接着強度を得るためには、接着に寄与する亜鉛、銅、コバルト3種成分の合計容積（薄膜占有面積）が全合金成分容積（薄膜面積）の50%以上であることが好ましい。また、上記方法により得られた金属薄膜の膜厚には特に制限はないが、10Å～1000Åが薄膜の生産性から好ましく、複合体の性質に影響を及ぼさない程度の薄膜といった点から、特に10Å～1μmが好ましい。

次いで、本発明のゴム系複合材料の製造方法は、上記方法により得られた金属薄膜上にゴム組成物

- 10 -

を加熱圧着して加硫接着するもので、金属薄膜と加硫ゴム組成物との分子間引力を利用した方法によりゴム系複合材料の製造を行なうものである。

ここで、本発明に用いられるゴム組成物中のゴム成分は、天然ゴム (NR)、および構造式中に炭素-炭素二重結合を有する合成ゴムを単独あるいは2種以上ブレンドしたものが使用できる。上記合成ゴムにはイソプレン、ブタジエン、クロロプレン等の共役ジエン化合物の単独重合体であるポリイソプレンゴム (IR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ポリクロロプレンゴム等、前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるスチレンブタジエン共重合ゴム (SBR)、ビニルピリジンブタジエンスチレン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム、アクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メタアクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレートブタジエン共重合ゴム、

- 11 -

メチルメタクリレートブタジエン共重合ゴム等、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体 (例えばイソブチレンイソプレン共重合ゴム (IIR))、オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体

(EPDM) (例えばエチレン、プロピレン、シクロペンタジエン三元共重合体、エチレンプロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレンプロピレン-1, 4-ヘキサジエン三元共重合体)、シクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー (例えばポリペンタナマー)、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム (例えば硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリンゴム)、ポリプロピレンオキシドゴム等が含まれる。また、前記各種ゴムのハロゲン化物、例えば塩素化イソブチレンイソプレン共重合ゴム (C-IIR)、臭素化イソブチレンイソプレン共重合ゴム (Br-IIR) 等も含まれる。更に、ノルボルネンの開環重合体も用いうる。また更に、ブレンドゴムとしては上述のゴ

- 12 -

ムにエピクロロヒドリンゴム、ポリプロピレンオキシドゴム、クロルスルホン化ポリエチレン等の飽和弾性体をブレンドして用いることもできる。

更に本発明に用いるゴム組成物中には、常法に従い、製造するゴム系複合体の目的、用途などに応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、ケイソウ土、マイカ等の充填剤、鉱物油、植物油、合成可塑剤等の軟化剤、およびステアリン酸等の加硫促進剤、老化防止剤、架橋剤等を添加することができる。

上記ゴム組成物と金属薄膜との接合は、上述した如く金属薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着するものであるが、本発明のゴム系複合材料の製造法に用いられる加硫法としては、一般的でかつ最も重要な硫黄加硫のほかには有機イオウ化合物による加硫、例えばジチオジモルフォリン、チウラム加硫、過酸化物加硫、キノイド加硫、樹脂加硫、金属塩加硫、金属酸化物加硫、ポリアミン加硫、放射線加硫、ヘキサメチレンテトラミン加硫等などの方法が挙げられる。

- 13 -

又、本発明のゴム系複合材料の製造方法にて行なわれる加熱及び圧着の操作は、基体及びゴム組成物の原形を損うことのない程度の温度、圧力にて金属薄膜の形成された基体とゴム組成物とを密着すること、及び並鉛又は銅と加硫ゴム組成物との分子間引力を形成するのに必要な賦活熱エネルギーを供給すること、更にはゴム組成物を加硫するのに必要な賦活熱エネルギーを供給することを目的として行なわれるものであり、このための適正な温度、圧力は基体及びゴム組成物の種類により適宜選定され、その範囲を限定されない。

発明の効果

以上説明したように、プラスチック基体表面上にドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を付着形成し、次いで該金属薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着するようにしたので、非常に接合性よく幅広い種類のプラスチック基体とゴム組成物とを複合化でき、しかも接着剤や糊式メッキ法を使用しなくともよいので接着剤や糊式メッキ法の使用

- 14 -

に伴う種々の問題点が解決され、耐久性の優れたゴム系複合材料が得られ、また基体として従来ゴム組成物との複合化が困難であった材質、形状、サイズのものも使用することができる。

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

(実施例 1)

基板材料として、ポリアリレート（ユニチカ社製；商品名リポリマー）、ポリアミド（6, 6-ナイロン）、ポリエーテル（エンジニアリングプラスチック社製；商品名ノリル）、ポリサルホン（日産化学社製；商品名PES）、ポリカーボネートを巾25mm×長さ60mm×厚さ2mmに切り出し、表面を溶剤で脱脂したものを用い、これら基体を真空蒸着装置に設置し、チャンバー内を 1.0^{-5} Torr 以下の真空度としてから、この中に微量のArガスを投入して真空度を 5×1.0^{-3} Torr に調整した後、RF高周波電源によるRFグロー放電にて5分間試験片表面をクリーニングした。ク

- 15 -

上記ゴム組成物を加硫接着して得られた複合材料につき、引張り試験器により50mm/minの引張速度にて90°剥離試験を行ない、接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第2表に示す。

第2表

基板材料	薄膜金属の種類	金属薄膜層の膜厚 (Å)	ゴム組成物との複合材料	
			接着力 (kg/inch)	(注3) 接着性能
ポリアリレート (ポリマー)	Cu	420	83	R-100
	Co	560	87	R-100
ポリアミド (6,6-ナイロン)	Zn	620	60	R-100
		620	60	R-100
		620	60	R-100
		13000	63	R-100
	Co	560	58	R-100
ポリエーテル (ノリル)	Zn	120	100	R-100
		620	104	R-100
		13000	99	R-100
	Cu	420	100	R-100
	Co	560	102	R-100
ポリサルホン (PES)	Cu	420	62	R-100
	Co	560	63	R-100
ポリカーボネート	Cu	420	58	R-100
	Co	560	58	R-100

(注3) 表中Rはゴム破壊を表わし、各々の数値は破壊の%を表わす。

リーニング後、RFグロー放電を止め、抵抗加熱法により基体表面に第2表に示す種類、膜厚の金属薄膜を形成した。なお、上記膜厚の測定はテラーホフソン社製タリステップを用いて行なった。

上記真空蒸着法により得られた基体表面の金属薄膜上に下記第1表に示す種類の未加硫ゴム組成物を貼り合わせた後、温度145℃で40分間加圧して上記ゴム組成物を加硫接着した。

第1表

	ゴム組成物
天然ゴム	75 重量部
ポリイソプレン	25 "
カーボンブラック	60 "
亜鉛華	7.5 "
老化防止剤(注1)	2 "
加硫促進剤(注2)	1 "
硫黄	4 "
ナフテン酸コバルト	2 "

(注1) 老化防止剤：N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルファミド（大内新興社製）

(注2) 加硫促進剤：N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン（大内新興社製）

- 16 -

第2表の結果から、本発明の範囲を満足する亜鉛、銅、コバルトの金属薄膜を真空蒸着法により形成した本発明の製造方法に従って製造することにより、基体としてポリアリレート、ポリアミド、ポリエーテル、ポリサルホン、ポリカーボネートのいずれかのプラスチック材料のものを用いても金属薄膜の膜厚に依存せずに接着性に優れたゴム系複合材料が得られることが示され、本発明の効果が確認された。

(実施例 2)

実施例1の真空蒸着法に代えて以下のスパッタリング法、イオンプレーティング法によりそれぞれ第3表、第4表に示す種類の金属薄膜を形成した以外は実施例1と同様にしてゴム系複合材料を製造し、得られたゴム系複合材料の接着性を評価した。

スパッタリング法

マグネトロンスパッタ装置を用い、この中の基体ホルダーに基体を設置し、チャンバー内を 1.0^{-5} Torr 以下の真空度としてから、この中

- 18 -

第3表

基板材料	薄膜金属の種類	金属薄膜層の膜厚 (Å)	ゴム組成物との複合材料	
			接着力 (kg/inch)	接着性能
ポリアリレート (Uポリマー)	Zn	118	92	R-100
		750	84	R-100
		12500	90	R-100
	Cu	350	82	R-100
ポリアミド (6,6-ナイロン)	Zn	118	62	R-100
		750	60	R-100
		12500	60	R-100
	Cu	350	60	R-100
ポリエーテル (ノリル)	Zn	118	102	R-100
		750	98	R-100
		12500	110	R-100
	Cu	350	90	R-100
ポリサルホン (PES)	Zn	118	57	R-100
		750	57	R-100
		12500	58	R-100
	Cu	350	60	R-100
ポリカーボネート	Zn	118	57	R-100
		750	57	R-100
		12500	60	R-100
	Cu	350	60	R-100

- 20 -

第3表及び第4表の結果から、実施例1の真空蒸着法に代えてスパッタリング法又はイオンブレーティング法を採用しても、本発明の範囲を満足する製造方法に従って製造した場合には、ドライメッキ法の種類を問わず、実施例1と同様、基体として、ポリアリレート、ポリアミド、ポリエーテル、ポリサルホン、ポリカーボネートのいずれかのプラスチック材料のものをを用いても金属薄膜層の膜厚に依存せず接着性に優れたゴム系複合材料が得られることが示され、本発明の効果が一層確證された。

出願人 株式会社 フリヂストン
代理人 弁理士 小 島 隆 司

に微量のArガスを流入して真空度を0.1 Torrに調整した後、13.56MHzの高周波グロー放電にて5分間基体表面をクリーニングした。クリーニング後、高周波グロー放電を止め、金属試料ターゲットに高電圧-600Vを印加し、ターゲット電流0.5AにてArプラズマでスパッタを行ない、基体表面に金属薄膜を形成した。

イオンブレーティング法

基体をイオンブレーティング装置に設置し、常法に従い高周波電源によりArプラズマを発生させ、その状態のまま金属試料を抵抗加熱で蒸発させることにより、基体表面に金属薄膜を形成した。

以上の結果を第3表、第4表に併記する。

- 19 -

第4表

基板材料	薄膜金属の種類	金属薄膜層の膜厚 (Å)	ゴム組成物との複合材料	
			接着力 (kg/inch)	接着性能
ポリアリレート (Uポリマー)	Zn	105	98	R-100
		500	92	R-100
		11200	95	R-100
	Cu	400	90	R-100
ポリアミド (6,6-ナイロン)	Zn	105	65	R-100
		500	62	R-100
		11200	70	R-100
	Cu	400	63	R-100
ポリエーテル (ノリル)	Zn	105	99	R-100
		500	102	R-100
		11200	100	R-100
	Cu	400	97	R-100
ポリサルホン (PES)	Zn	105	57	R-100
		500	57	R-100
		11200	58	R-100
	Cu	400	60	R-100
ポリカーボネート	Zn	105	57	R-100
		500	57	R-100
		11200	60	R-100
	Cu	400	61	R-100

- 21 -

- 22 -

手 形 補 正 書 (自 発)

昭和61年3月5日

特許庁長官 宇賀道郎 殿



1. 事件の表示

昭和60年特許願第229639号

2. 発明の名称

ゴム系複合材料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋一丁目10番1号
氏 名 (527) 株式会社 プリヂストン
代表者 家 入 昭

4. 代理人 〒104

住 所 東京都中央区銀座3丁目11番14号
ダバクリエートビル5階 電話(645) 6454
氏 名 弁理士(7930) 小 島 隆 司



5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄及び「発明の詳細な説明」の欄。

方 式
審 査

(7) 同第3頁第18行目に「しかも、」とあるのを「しかし、」と訂正する。

(8) 同第4頁第7行目の「ナイロン」の次に「ABS樹脂」を挿入する。

(9) 同第4頁第8行目乃至第15行目に「更に、…求められている。」とあるのを削除する。

(10) 同第4頁第16行目乃至第5頁第15行目に「従来の…がある。」とあるのを「更に予めゴム組成物を加硫し、この表面を処理した後にプラスチックを熔融又は溶解して接着させる方法も、予めゴムを加硫成型したりする必要があるなど工程が複雑であり、また、寸法精度の高い複合材料を得ることはかなり困難であるといった問題点がある。」と訂正する。

(11) 同第7頁第20行目に「性樹脂を」とあるのを「性樹脂及びFRPに多用される不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂を単独で又は2種以上をブレンドして」と訂正する。

(12) 同第8頁第4行目の「差支えない。」の次に「更にこれらにカーボンブラック、炭酸カルシ

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書の第3頁第3行目の「従来、」の次に「プラスチック基体とゴム組成物との」を挿入する。

(3) 同第3頁第3行目乃至第4行目に「、とりわけ…複合材料」とあるのを削除する。

(4) 同第3頁第5行目の「表面に」の次に「要すれば」を挿入する。

(5) 同第3頁第6行目乃至第9行目に「成し、…などの方法」とあるのを「成したり、もしくは化学処理を施して接着剤を塗布してゴム組成物を接着する方法や、予めゴム組成物を加硫（架橋）し、この表面を薬剤や火焰、或いは低圧プラズマやコロナ処理した後、熔融又は溶解に溶かしたプラスチック材料を該表面に接して接着させる方法」と訂正する。

(6) 同第3頁第11行目乃至第18行目に「このうち、…といった欠点を有する。」とあるのを削除する。

- 2 -

ウム、クレー、着色剤、紫外線吸収剤、老化防止剤等を混合したものでもよい。」を挿入する。

(13) 同第10頁第7行目乃至第14行目に「の間に…また、」とあるのを削除する。

(14) 同第11頁第1行目乃至第2行目に「もので、…利用した」とあるのを削除する。

(15) 同第13頁第17行目乃至第20行目に「過酸化合物加硫、…加硫等」とあるのを削除する。

(16) 同第14頁第6行目に「分子間引力」とあるのを「接着力」と訂正する。

(17) 同第18頁第9行目の「確認された。」の次に次文を挿入する。

「なお、金属薄膜を形成しないプラスチック基体はいずれも第1表に示すゴム組成物と加硫接着不可能であった。」

(18) 同第20頁の第3表の「接着性能」の欄における5つの空欄部分にそれぞれ「R-100」を挿入する。

以 上

特許請求の範囲

「1. プラスチック基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、プラスチック基体表面上にドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を付着形成し、次いで該金属薄膜上に有機コバルト塩を含有したゴム組成物を加熱圧着して加硫接着することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法。

2. 加硫が硫黄加硫又は有機硫黄加硫である特許請求の範囲第1項記載の方法。」